

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-066172

(43)Date of publication of application : 02.03.1992

(51)Int.Cl.

B05D 7/14

B05D 7/24

// B05D 1/36

(21)Application number : 02-177770

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 04.07.1990

(72)Inventor : TAKAHASHI MASAHIRO  
TATSUNO TADAYOSHI  
WAKIMOTO MITSUO

## (54) METHOD FOR FORMING FILM EXCELLENT IN EDGE COATING PROPERTIES

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To form a film excellent in edge coating properties by applying aqueous paint containing a thermosetting resin and colloidal silica to a metal material.

**CONSTITUTION:** Aqueous paint containing a thermosetting resin and colloidal silica is applied to a metal material to form a film and thermosetting resin topcoat pain is further pref. applied to form a film excellent in edge coating properties. Colloidal silica added to the thermosetting resin is the so-called colloidal silica pref. having a particle size of about 5 – 50µm. The compounding ratio of colloidal silica is desirably about 5 – 40pts.wt., more desirably, about 15 – 30pts.wt. per 100pts.wt. of the thermosetting resin on a solid basis. As the metal material, aluminum, iron, copper, tin, zinc and an alloy of them can be used.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**BEST AVAILABLE COPY**

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平4-66172

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成4年(1992)3月2日  
B 05 D 7/14 1 0 1 8720-4D  
7/24 3 0 3 B 8720-4D  
// B 05 D 1/36 Z 8720-4D  
審査請求 未請求 請求項の数 2 (全11頁)

⑮ 発明の名称 エッジ被覆性に優れた塗膜形成方法

⑯ 特 願 平2-177770

⑰ 出 願 平2(1990)7月4日

⑱ 発明者 高橋 正治 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

⑲ 発明者 竜野 忠義 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

⑳ 発明者 脇本 光男 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

㉑ 出願人 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号

㉒ 代理人 弁理士 三枝 英二 外2名

明細書

発明の名称 エッジ被覆性に優れた塗膜形成方法

特許請求の範囲

① 金属素材に、熱硬化性樹脂及びコロイド状シリカを含有する水性塗料を塗布することを特徴とするエッジ被覆性に優れた塗膜形成方法。

② 請求項1記載の塗膜表面に、更に熱硬化性樹脂上塗塗料を塗布することを特徴とするエッジ被覆性に優れた塗膜形成方法。

発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、新規な塗膜形成方法、詳しくは自動車のタイヤ取付部材であるアルミニウム合金鋳物製ディスク方式のホイール（以下、「アルミホイール」と略称する）等のエッジ部を有する金属素材の塗装方法として好適な塗膜形成方法に関する。

従来の技術及びその課題

従来、自動車用ホイールは主にスチール製であ

ったが、近年、軽量化、防食性、意匠性などのすぐれたアルミニウム合金鋳物製に替わりつつある。そして、該アルミニウムホイールには、美経性や耐候性を高めるなどの理由により、通常有機溶剤型熱硬化性のアクリル樹脂系塗料等が塗装されている。

また、アルミホイールはデザインを良くするためなどにより数多くの鋭角的な切り込み部分、即ちエッジ部を有しており、かかる素材に従来のアクリル樹脂系塗料などを塗装すると、平坦部の美経性などは向上するが、エッジ部では焼付中に塗料が流動して塗膜が形成されにくく、そのためそのエッジ部から糸状の錆が発生、進行して著しく美経性を失うという重大な欠陥を有している。これらの欠陥の解決方法としてエッジ部を研磨して鋭角部をなくするのが効果的であるが工数がかかりすぎるため、生産ラインへの組入れが難しく、しかも、研磨すること自体デザイン的に好ましく

特開平4-66172(2)

課題を解決するための手段

本発明者は、鋭意研究の結果、特定の水性塗料を用いる塗装方法によれば、塗装及び焼付時に多量の有機溶剤を空気中に揮散させることなく、しかもエッジ部に塗着した塗料が焼付中に流动せず、エッジ部に対する塗膜形成性が良好で、かつ平滑性、付着性、耐食性及び物理的性質等に優れた塗膜を形成できることを見出した。

即ち本発明は、金属素材に、熱硬化性樹脂及びコロイド状シリカを含有する水性塗料を塗布することを特徴とするエッジ被覆性に優れた塗膜形成方法並びに、該塗膜表面に、更に熱硬化性樹脂上塗塗料を塗布することを特徴とするエッジ被覆性に優れた塗膜形成方法に係る。

本発明方法で使用する水性塗料は、熱硬化性樹脂及びコロイド状シリカを必須成分として含有するものである。

上記熱硬化性樹脂は、基体樹脂成分と硬化剤成

ないこともある。

また、該エッジ部の防食性を向上させるために、本出願人はすでに熱硬化性樹脂に微粉シリカを配合した有機溶剤型塗料（特開昭64-4660号公報参照）を提供した。しかし、このものは、多量の有機溶剤を含んでおり環境衛生上及び火災安全上の面から好ましくない。また、有機溶剤を含有しない塗料として、単に熱硬化性ポリカルボン酸樹脂を塩基性化合物で中和したものに微粉シリカを配合した組成物を水中に分散したもの用いられることが考えられるが、該塗料は、微粉シリカが塗料中で凝集体として存在するため濃度が高くなるとチクソトロピー性が大きく、高粘度となりスプレー塗装等の際の塗装作業性が悪くなるという欠点があり、また、塗装が可能な程度まで水で希釈したものでは、極端に塗料固形分が低下し、エッジ防食性に優れた塗膜が得られないという欠点がある。

分とから構成され、該基体樹脂成分は水に溶解もしくは分散可能なアニオン性基又はカチオン性基を有するものである。該基体樹脂成分と硬化剤成分は混合物であっても、また基体樹脂成分中に硬化剤成分が導入された单一樹脂組成物であってもかまわない。

上記混合物として使用する基体樹脂成分は、例えば活性水素基（例えば水酸基など）及びアニオン性基（例えばカルボキシル基、スルホン酸基など）を有するアニオン性樹脂もしくは活性水素基（例えば水酸基、アミノ基など）及びカチオン性基（例えばアミノ基など）を有するカチオン性樹脂などが挙げられる。該基体樹脂としては、いずれも塗料用としてすでに公知のものが使用でき、例えばビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂などが挙げられる。該樹脂の中でも耐候性、エッジ防食性に優れた塗膜が形成できる水酸基及びカルボ

キル基含有ビニル系樹脂もしくは水酸基及びアミノ基含有ビニル系樹脂を用いることが望ましい。これらの樹脂の具体例としては、例えば水酸基及びカルボキシル基含有ビニル系樹脂として水酸基含有ビニル系不飽和單量体（1）、カルボキシル基含有ビニル系不飽和單量体（2）及び必要に応じてその他のラジカル重合性不飽和單量体（4）をラジカル重合反応させて得られる共重合体；水酸基及びアミノ基含有ビニル系樹脂として水酸基含有ビニル系不飽和單量体（1）、アミノ基含有ビニル系不飽和單量体（3）及び必要に応じてその他のラジカル重合性不飽和單量体（4）をラジカル重合反応させて得られる共重合体を好適な例として挙げることができる。

該單量体（1）～（4）としては下記したもののが挙げられる。

水酸基含有ビニル系不飽和單量体（1）：ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、（ポリ）

## 特開平4-66172(3)

エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(ボリ)プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート及びこれらの単量体と $\alpha$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトンなどのラクトン類との付加物など。

カルボキシル基含有ビニル系不飽和単量体(2)：(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、(無水)マレイン酸、カルボキシエチル(メタ)アクリレート、 $\gamma$ -カルボキシベンチル(メタ)アクリレートなど。

アミノ基含有ビニル系不飽和単量体(3)：N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-t-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのアミノアルキルアクリル系単量体；N-ビニルビロリドン、N-ビニルビペリジン、N-アクリルモルホリン、N-アクリルビロリジンなどの含窒素複素環ビニル単量体など。

より行なうことができる。

使用する溶媒としては、該共重合反応中にゲル化が生じないように、生成する共重合体を溶解しつつ水と混和し得る溶媒を使用することが望ましい。かかる溶媒としては例えば、セロソルブ系溶媒、カルピトール系溶媒、グライム系溶媒、セロソルブアセテート系溶媒、アルコール系溶媒などが使用できる。該溶剤は、水性塗料製造後、減圧により取り除くことができる。

また、重合触媒としては、例えばアゾ系化合物、パーオキサイド系化合物、スルフィド類、スルファン類、ジアゾ化合物、ニトロソ化合物などを用いることができる。

かくして得られる水酸基及びカルボキシル基含有ビニル系樹脂は約30～200の水酸基価、約20～150の酸価、約10,000～100,000の数平均分子量を有することが望ましい。

その他のラジカル重合性不飽和単量体(4)：(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリルなどの(メタ)アクリル酸のC<sub>1-18</sub>のアルキルエステル；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -クロロスチレンなどの芳香族ビニル単量体など。

上記不飽和単量体の共重合は、ビニル系共重合体を製造するためのそれ自体公知の方法に従い、例えば溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法等を用いて行なうことができる。有利には、溶液重合法に従って行なうことが好ましく、上記2成分を適當な不活性溶媒中で、重合触媒の存在下に、通常約0～約180℃、好ましくは約40～約170℃の反応温度において、約1～約20時間、好ましくは約4～約10時間反応を続けることに

また、水酸基及びアミノ基含有ビニル系樹脂は約30～200の水酸基価、約20～100のアミン価、約10,000～100,000の数平均分子量を有することが望ましい。

上記した樹脂において、水酸基価が約30より小さいとエッジ部に対する被覆性が劣り、逆に約200より大きいと耐水性などが悪くなるため好ましくない。また、酸価約20未満又はアミン価が約20未満の場合にはコロイダル状シリカ成分を混合した際に凝集、ゲル化して安定な水性塗料を得ることが難しくなり、逆に、酸価約150より大きいか又はアミン価が約100より大きい場合にはエッジ部に対する被覆性、耐水性などが劣るため好ましくない。数平均分子量が約10,000より小さいとエッジ部に対する被覆性が劣り、逆に、約100,000より大きいと塗膜の平滑性が悪くなるので好ましくない。

前記基体樹脂成分と混合して使用する硬化剤成

## 特開平4-66172 (4)

分としては、メラミン、ベンゾグアナミン、トリアジン系化合物、尿素、ジシアソニアミド等とホルムアルデヒドとの縮合物又は共縮合物によって得られるアミノ樹脂及び該アミノ樹脂をC<sub>1-6</sub>のアルコール類で変性したアルコール変性アミノ樹脂；ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリメチロールブロバントリイソホロンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物をプロパンオール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、フェノール、メチルエチルケトンオキシム、ε-カプロラクタムなどのブロック化剤でブロックしたブロック化ポリイソシアネート化合物が使用できる。

基体樹脂成分と硬化剤成分との組合せは、硬

化性、エッジ防食性、耐候性などの面から、中でも水酸基及びカルボキシル基含有ビニル樹脂／（アルコール変性）メラミン樹脂又はブロック化ポリイソシアネート化合物、水酸基及びアミノ基含有ビニル樹脂／ブロック化ポリイソシアネート化合物が望ましい。

基体樹脂成分と硬化剤成分との配合割合は、基体樹脂成分中の水酸基1個当たり硬化剤成分中の官能基を約0.5～2.0個、好ましくは約0.6～1.5個になるように配合すれば良い。

基体樹脂成分中に硬化剤成分を導入した単一樹脂組成物としては、例えばN-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミドなどの自己架橋性不飽和単量体を前記カルボキシル基含有ビニル系不飽和単量体（2）及び必要に応じて、前記水酸基含有ビニル系不飽和単量体（1）、前記その他のラジカル重合性不飽和単量体（4）と共に重合反応させて得られる共重合体が使用でき

る。該共重合体は自己架橋性不飽和単量体を構成成分として約5～50重量%含有することが望ましい。また共重合体は約20～150の酸価又は約20～100のアミン価、約10,000～100,000の数平均分子量を有することが望ましい。

また、前記した以外にも、前記水酸基及びカルボキシル基含有ビニル樹脂又は前記水酸基及びアミノ基含有ビニル樹脂と前記ポリイソシアネート化合物をブロック化剤でハーフブロック化した化合物を反応させて得られる実質的にフリーのイソシアネート基を有さない水酸基及びカルボキシル基含有ビニル樹脂又は水酸基及びアミノ基含有ビニル樹脂などが好適に使用できる。これらの樹脂は約20～150の酸価又は約20～100のアミン価、約30～200の水酸基価、約10,000～100,000の数平均分子量を有することが望ましい。樹脂の酸価又はアミン価

が上記範囲を下回ると安定な水性塗料が得られず、逆に、上記範囲を上回るとエッジ部に対する被覆性、耐水性などが劣るため好ましくない。また、水酸基価が約30より小さいとエッジ部に対する被覆性が劣り、逆に約200より大きいと耐水性などが悪くなるため好ましくない。数平均分子量は約10,000より小さいとエッジ部に対する被覆性が劣り、逆に、約100,000より大きいと塗膜の平滑性が悪くなるので好ましくない。

また、前記熱硬化性樹脂から形成される単独硬化被膜は伸び率10%（20℃）以上、好ましくは20～400%、ガラス転移温度-20～100℃、好ましくは0～80℃をもつことが好ましい。伸び率が10%を下回ったり、また、ガラス転移温度が100℃を上回ったりすると耐衝撃性が悪くなったり温度や湿度が急激に変化する環境下で素材に対する付着性が低下するため好ましくない。また、ガラス転移温度が-20℃を下

## 特開平4-66172(5)

回ると砂、小石などが衝突すると塗膜にキズが生じやすいという欠点があるので好ましくない。

上記塗膜の伸び率（引張り破断伸び率）は、恒温槽付万能引張試験機（島津製作所オートグラフS-D型）を用い、長さ20mmの試料につき、+20℃において引張速度20mm/分で測定したときの値であり、これらの測定に使用する試料は、硬化性樹脂を約60μmの膜厚になるようにブリキ板（厚さ0.3mm）に塗装し、140℃で30分間焼付けたのち、水銀アマルガム法により単離したものである。

また、塗膜のガラス転移温度は、DYNAMIC VISCOELASTOMETER MODEL VIBRON DDV-II-EA型（TOYO BACDWIN CO. LTD.）を用いて測定した。試料は前記伸び率の測定に用いたのと同様に調製した。

前記熱硬化性樹脂に含有させるコロイド状シリカは、いわゆるコロイダルシリカであって、粒子

径が5~50mμ、好ましくは7~20mμの範囲のものが好ましく、水に分散された水性コロイダルシリカ及び有機溶剤に分散されたオルガノシリカゾルとして供給されているものをそのまま使用することができる。該粒子径が5mμより小さいと塗料の粘度が高くなつて塗装作業性が低下するので好ましくない。他方、粒子径が50mμより大きいとエッジ部に対する被覆性及び被膜の透明性が悪くなるので好ましくない。また、水性コロイダルシリカは分散液の状態で酸性側、塩基性側のいずれであっても使用できる。酸性側のコロイダルシリカとしては、例えばスノーテックスO、スノーテックスOL（以上、日産化学工業製、商標名）、カタロイドSN（触媒化成工業製、商標名）などが挙げられる。また、塩基性側のコロイダルシリカとしては、微量のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオンまたはアミンの添加によって安定化したコロイダルシリカであり、

例えばスノーテックス20、スノーテックス30、スノーテックス40、スノーテックスC、スノーテックスN、スノーテックスS、スノーテックス20L（以上、日産化学工業製、商標名）、カタロイドS20L、カタロイドS20H、カタロイドS30L、カタロイドS30H、カタロイドS1-30、カタロイドS1-40、カタロイドS1-50、カタロイドS1-350、カタロイドS1-45P、カタロイドS1-80P、カタロイドSA（以上、触媒化成工業製、商標名）などが挙げられる。該コロイダルシリカは、粒子表面又は粒子外殻に電荷をもち、個々の粒子が凝聚しないで独立して存在している。このために塗料の固形分が高くても粘度が低く塗装作業性が良い。またこの塗着時の粘度は高いのでエッジ部に対する被覆性が良い。上記オルガノシリカゾルは水性コロイダルシリカを親水性有機溶剤（例えばメタノール、エタノール、プロパンノール、エチ

レンジリコールなど）と置換したものであり、例えばオルガノシリカゾルMA-ST、オルガノシリカゾルIPA-ST（以上、日産化学工業製、商標名）などが挙げられる。

上記コロイド状シリカの配合割合は、固形分換算で熱硬化性樹脂100重量部に対して5~40重量部、好ましくは15~30重量部が望ましい。コロイド状シリカが5重量部より少ないとエッジ部に対する被覆性が悪くなり、逆に40重量部より多いと塗料貯蔵安定性、塗装作業性などが悪くなるので好ましくない。

本発明方法で使用する水性塗料は、例えば前記熱硬化性樹脂を親水性有機溶剤に溶解もしくは分散した樹脂有機溶液に酸性化合物もしくは塩基性化合物の中和剤を添加し、次に得られた中和樹脂を水中に溶解もしくは分散を行なつて樹脂水溶液を得たのち、このものにコロイド状シリカを添加混合することにより得ることができる。また、別

## 特開平4-66172(6)

の方法として上記中和樹脂もしくは中和する前の樹脂有機溶液にコロイド状シリカを添加混合し、中和する前にコロイド状シリカを添加したものは中和したのち水中に分散することによっても得られる。上記中和剤としては例えば酢酸、ヒドロキシ酢酸、乳酸、酪酸、蟻酸などの酸性化合物；アンモニア、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ビリジン、ビペリジン、アンモニアなどの塩基性化合物を好適なものとして挙げることができる。また、上記親水性有機溶剤としては、例えばセロソルブ系、カルピトール系、グライム系、セロソルブアセテート系、アルコール系などが挙げられる。これらの溶剤は水性塗料製造後、減圧により取り除くことができる。該水性塗料には、従来から公知の塗料用添加剤、顔料なども必要に応じて配合できる。

本発明方法は、金属素材に前記水性塗料を塗布

好ましくは120～150℃、約10～60分間、好ましくは約20～40分間で行なうことができる。

また、本発明方法においては、上記硬化塗膜もしくは上記焼付を施さない未硬化塗膜の上から、更に熱硬化性上塗塗料を塗布したのち焼付けを行なって多層塗膜を形成することができる。

該熱硬化性上塗塗料は伸び率が3～30%、好ましくは5～20%、さらに好ましくは5～15%の範囲にあり、しかもガラス転移温度は60～130℃、好ましくは60～110℃の硬化塗膜を形成する熱硬化性アクリル樹脂系塗料であるのが望ましい。塗膜の伸び率が3%より小さくなるとたわみ性が乏しく、ワレが発生しやすく、30%より大きくなると塗膜硬度が十分でなく、一方ガラス転移温度が60℃より低くなると塗膜がやわらかくなり、130℃より高くなるとたわみ性が低下するので、いずれも好ましくない（該塗膜

することにより実施できる。該金属素材としてはアルミニウム、鉄、銅、スズ、亜鉛及びこれらの合金などが使用できる。中でもアルミニウム合金鋳物製の自動車ホイールであって、ショットブロスト処理、切削加工後化成処理（クロム系、ノンクロム系など）したものに適用することが望ましい。塗布される水性塗料の固形分は15～50重量%、好ましくは15～40重量%の範囲が望ましい。固形分が15重量%より低いとエッジ部に対する被覆性が劣り、逆に、50重量%より高くなると塗装作業性が悪くなるので好ましくない。また、塗布は、特にエアースプレー、エアレスプレー、静電塗装などの噴霧塗装手段が好ましい。塗布する膜厚は、通常、乾燥膜厚で平坦部が10～50μmになるように塗布される。

本発明方法は、上記金属素材に水性塗料を塗布したのち焼付けを行なって仕上げ硬化塗膜を得ることができる。該焼付けは約100～180℃、

の伸び率及びガラス転移温度は前記と同様の意味を示す。具体的には、上記物性を有し、かつ、仕上り外観（鮮映性、平滑性、光沢など）、耐候性（光沢保持特性、保色性、耐白化性など）、耐薬品性、耐水性、耐湿性、硬化性などのすぐれた塗膜を形成するそれ自体既知の熱硬化性アクリル樹脂系塗料で、有機溶液型、非水分散液型、水溶（分散）液型、粉体型、ハイソリッド型など任意の形態のものを使用できる。例えば、水酸基、クリシジル基などから選ばれた1種以上の官能基を有するアクリル樹脂（数平均分子量は約10,000～100,000、水酸基価は15～100、酸価0～15の範囲が適している）に硬化剤としてアミノ樹脂、尿素樹脂、ポリイソシアネート化合物、ブロックポリイソシアネート化合物などから選ばれた1種以上を使用してなる上記形態の塗料があげられる。

該熱硬化性上塗塗料の塗装方法は前記水性塗料

と同様の方法で行なえ、塗装膜厚は硬化塗膜に基いて20~80μm、特に25~60μmが好ましい。

また、焼付けは塗料の種類によって異なるが、通常、約120~180℃、好ましくは130~150℃で約10~60分間、好ましくは約20~40分間おこなわれる。

#### 実施例

次に、本発明に関する製造例、実施例および比較例について説明する。ただし、製造例、実施例および比較例中の「部」及び「%」は重量基準である。

##### 製造例1 水性塗料1の製造

反応容器中に、イソプロピルアルコール55部を仕込み、80℃に保持し、次に、このものにステレン12部、メチルメタクリレート27部、n-ブチルアクリレート20部、2-ヒドロキシカルボニルアクリレート14部、N-ブトキシカルボニルアミド7部を加え、均一に混合したのち、脱イオン水を加えて30%水性塗料を得た。

30,000、酸価54、水酸基価78のアクリル系共重合体溶液を得た。

次に得られたアクリル系共重合体溶液116部(固体分70部)にサイメル350(三井サイアナミド㈱製、商標名、メチル化メラミン樹脂)30部(固体分)及びトリエチルアミン7部を加え均一に混合したのち、脱イオン水を加えて30%水性塗料2を得た。

##### 製造例3 水性塗料3の製造

n-ブチルアルコール27部及びイソプロピルアルコール27部を反応容器に入れ、加熱して90℃にした。次にステレン25部、2-エチルヘキシルメタクリレート35部、ヒドロキシカルボニルメタクリレート25部、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート15部、アゾビスイソブチロニトリル3.5部の混合物を、この溶液に約2時間かけて滴下した。反応は窒素注入下で行なった。反応温度を90℃に保ち、更に4時間反応

#### 特開平4-66172(7)

クリルアミド20部、アクリル酸7部及びアゾビスジメチルバレロニトリル1.0部の混合物を3時間をして滴下し、滴下終了後1時間この温度に保ち、ついで、アゾビスジメチルバレロニトリル1部とブチルセロソルブ13部を滴下してさらに80℃で4時間反応を続けて、固体分60%、数平均分子量約35,000、酸価54、水酸基価68のアクリル系共重合体溶液を得た。

次に、得られたアクリル系共重合体溶液167部(固体分100部)にトリエチルアミン7部を加え、均一に混合したのち、脱イオン水を加えて30%水性塗料を得た。

##### 製造例2 水性塗料2の製造

前記水性塗料1で使用したアクリル系共重合体溶液においてN-ブトキシカルボニルアクリルアミドをn-ブチルメタクリレートに同部置き換えた以外は前記アクリル系共重合体溶液と同様にして製造を行なって固体分60%、数平均分子量約

を行なって、数平均分子量約15,000、水酸基価107、アミン価※53の固体分65%アクリル系共重合体溶液を得た。

アミン価※：上記樹脂溶液約0.5gを秤取し、エタノールで希釈した後、0.1N HClで滴定し次式でアミン価を求める。

$$\text{アミン価} = \frac{[0.1 \text{N HCl 消費量 (ml)}] \times 0.1 \times f \times 56.1}{\text{サンプル量 (g)} \times \frac{S (\%) \times 100}{100}}$$

式中fは0.1N HClの力値を、Sは樹脂固体分をそれぞれ示す。

次に得られたアクリル系共重合体溶液108部(固体分70部)にタケネートB-870-N(武田薬品㈱製、商標名、ε-カプロラクタムブロックイソホロンジイソシアネット)30部を混合し更にアミン価に対して1.0当量の酢酸を加え均一に混合したのち、脱イオン水を加えて30%水性塗料3を得た。

## 特開平4-66172 (8)

## 製造例4 水性塗料4の製造

フタル酸85部、トリメリット酸10部、ネオペンチルグリコール107部、トリメチロールプロパン70部、ヤシ油脂肪酸107部を反応させて、油長30%、酸価40、水酸基価65のアルキド樹脂を得た。

次に得られたアルキド樹脂70部にサイメル350(前記と同様のもの)30部及びトリエチルアミン5.0部を加え均一に混合したのち、脱イオン水を加えて30%水性塗料4を得た。

## 製造例5 有機溶剤型塗料5の製造

反応容器中に、キシレン55部を仕込み80℃に保持し、次に、このものにスチレン12部、メチルメタクリレート33.5部、n-ブチルアクリレート20部、2-ヒドロキシエチルアクリレート14部、n-ブチルメタクリレート20部、アクリル酸0.5部及びアゾビスマルバロニトリル1.0部の混合物を3時間を要して滴下

し、滴下終了後1時間この温度に保ち、ついでアゾビスマルバロニトリル1部とブチルセロソルブ13部を滴下し更に80℃で4時間反応を続けて、固体分60%、数平均分子量約30,000、酸価3、水酸基価68のアクリル系共重合体溶液を得た。

次に得られたアクリル系共重合体溶液116部(固体分70部)にユーバン20SE-60(三井東圧化学製、商標名、ブチル化メラミン樹脂)30部(固体分)を配合して均一に混合したのちキシレン/スワゾール1500(ゴスモ石油製、商標名)-3/7(重量比)の混合溶剤で希釈して30%有機溶剤型塗料5を得た。

## 製造例6 水性塗料A-1~11の製造

第1表に記載した配合で、水性塗料A-1~11を調製した。

## 製造例7 有機溶剤型塗料B-1の製造

前記有機溶剤型塗料5をキシレン/スワゾール1500=7/3(重量比)混合溶剤で塗装粘度まで希釈した。

## 実施例1~8

切削加工後のアルミニウム合金鈎物製ホイールをバールボンドBT3753処理を行なった素材に、水性塗料A-1~8を乾燥膜厚が25~35μmになるようにスプレー塗装したのち、素材の温度が140℃で30分間保持するように焼付けを行なって得た塗装物を、(1)仕上がり外観、(2)付着性、(3)耐衝撃性、(4)耐食性の試験に供した。また、該塗料につき(5)エッジ被覆性の試験を行なった。結果を第2表に示す。

## 比較例1~3

実施例1で用いたと同様の素材に、水性塗料A-9~11を実施例1と同様にスプレー塗装したのち焼付けを行なって得た塗装物を、(1)仕上がり外観、(2)付着性、(3)耐衝撃性、(4)耐食性の試験に供した。結果を第2表に示す。

第1表

水性塗料	水性塗料A										
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11
水性樹脂	1	1	1	1	1	1	2	3	4	1	2
塗料配合量(%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
コロイダルシリカ配合量(%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
液状シリカ配合量(%)	8	16	24	24	24	24	24	24	24	24	24
液粉シリカ配合量(%)											
塗装時の固体分(%)	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35

(1) 固形分での割合を示す。

(2) [-1]:カタロイドSA(熱硬化成工業樹脂、前燃名、粒子径10~20μm)

(2):スノーテックスS(口産化成工業樹脂、前燃名、粒子径7~9μm)

(3):カタロイドSN(熱硬化成工業樹脂、前燃名、粒子径10~20μm)

(4):エアロジル#380(日本アエロジル樹脂、前燃名、粒子径7μm)

り外観、(\*5)付着性、(\*7)耐衝撃性、(\*8)耐食性の試験に供した。また、該塗料につき(\*6)エッジ被覆性の試験を行なった。結果を第2表に示す。

特開平4-66172(9)

	支	施	例	比	較								
					1	2	3	4	5	6	7	8	1
木 塗 料	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11		
仕上り外観(1)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△
付着性(1)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
エッジ被覆性(1)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐衝撃性(1)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐食性(1)	一級	部	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
塗膜の伸び率(%)	エッジ部	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
塗膜のガラス移動温度(℃)	(19)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	250	120
塗膜のガラス移動温度(℃)	(19)	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	65

第2表

試験法は、次の通りである。

(\*4) 仕上がり外観：下記評価基準により目視で評価した。

- ：平滑性、光沢、鮮映性が良好である。
- ◎：平滑性、光沢、鮮映性が少し劣る。
- △：平滑性、光沢、鮮映性が劣る。
- ×：平滑性、光沢、鮮映性が著しく劣る。

(\*5) 付着性：大きさ  $1 \times 1$  mm のゴバン目 100 個を素材のアルミホイルに達するようにカッターで切り込み、その部分に粘着セロハンテープを貼着し、それを急激に剥離した後の残存ゴバン目塗膜数を調べ、次の基準で評価した。

○：100個、◎：99～90個、△：89～50個、×：49～0個。

(\*6) エッジ被覆性：アルミニウム合金錫物製ホイル素材に代えて日本転写紙錫製品の商品名NTカッター用替刃L-300を用いて、該ホイルと同様の条件で塗装、焼付乾燥する。このものを

JIS Z 2371による塩水噴霧試験器に48時間入れ刃先の錆の発生有無を観察し、次の基準で評価した。

- ：錆の発生が全く認められない。
- ◎：錆の発生が若干認められる。
- △：錆の発生が認められる。
- ×：錆の発生が著しく認められる。

(\*7) 耐衝撃性：JIS K 5400-1976 6.13 3B法に準じ、20℃で重さ 500 g のおもりを 20 cm の高さから落下したときの塗膜の破損状態を調べ、次の基準で評価した。

- ：ヒビ、ワレが全く認められない。
- ◎：ヒビ、ワレが少し発生する。
- △：ヒビ、ワレが発生する。
- ×：ヒビ、ワレが多く発生する。

(\*8) 耐食性：JIS Z 2371による塩水噴霧試験器に24時間入れた後、水で塗面を洗浄してから恒温恒湿ボックス（温度 40 ± 2℃、湿度

$85 \pm 5\%$ ）に240時間入れる工程を1サイクルとしてこれを4サイクル実施し、エッジ部及びエッジ部以外の一般面の糸錆発生状態を調べ、次の基準で評価した。

○：糸錆の発生が全く認められない。

◎：糸錆の発生が若干認められる。

△：糸錆の発生が認められる。

×：糸錆の発生が著しく認められる。

(\*) 塗膜の伸び率及びガラス転移温度：水性塗料としてコロイダル状シリカを全く配合しない水性塗料1～4を用いた。試料作成及び測定方法は前記方法に基づいて行なった。

#### 実施例9～16

切削加工後のアルミニウム合金鋳物製ホイールをパールボンドBT3753処理を行なった素材に、第3表に記載の水性塗料を乾燥膜厚が25～35μmになるようにスプレー塗装し室温（20℃）で5分間放置したのち、60℃で10分間予

に示す。

#### 特開平4-66172 (10)

備乾燥を行ない、続いてこのものを室温まで冷却したのち、第3表に記載の上塗り塗料を乾燥膜厚が25～35μmになるようにスプレー塗装し素材温度が140℃で30分間保持するように焼付けを行なって得た塗装物を、(+)仕上がり外観、(+)付着性、(+)耐衝撃性、(+)耐食性の試験に供した。また、該塗料につき(+)エッジ被覆性の試験を行なった。結果を第3表に示す。

#### 実施例17

実施例9と同様の素材に塗料A-1を乾燥膜厚が25～35μmになるようにスプレー塗装し140℃で30分間焼付けを行なったのち、塗料A-9を乾燥膜厚が25～35μmになるようにスプレー塗装し、140℃で30分間焼付けを行なって硬化塗膜を得た。試験結果を第3表に示す。

#### 比較例4及び5

第3表に記載の塗料を用いて実施例9と同様にして塗装、焼付けを行なった。試験結果を第3表

		比較例										
		9	10	11	12	13	14	15	16	17	4	5
	下塗り塗料	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-1	A-9	A-11
	上塗り塗料	B-1	B-9	A-9								
	仕上り外観(+)付着性(+)	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	エッジ被覆性(+)耐食性(+)耐食性(+)一般部エッジ部	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O

特開平4-66172(11)

発明の効果

以上述べた如く、本発明方法によれば、多量の有機溶剤を揮散させることができなく、形成される塗膜は、エッジ部に対する被覆性が優れ、かつ平滑性、付着性、耐食性等に優れるという効果が發揮される。

(以上)

代理人 弁理士 三枝英二



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**  
**As rescanning documents *will not* correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox**